

DERWENT-ACC-NO: 2000-418322

DERWENT-WEEK: 200348

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Phase-difference board for  
reflection-type liquid crystal display device, has optical  
anisotropy layer and polymer layer whose retardation  
values measured at respective wavelengths satisfy  
specific relation

INVENTOR: ARAKAWA, K; ICHIHASHI, M ; KAWATA, K

PATENT-ASSIGNEE: FUJI PHOTO FILM CO LTD[FUJF] , ARAKAWA  
K[ARAKI], ICHIHASHI  
M[ICHII], KAWATA K[KAWAI]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0332007 (November 6, 1998) ,  
1999JP-0007272 (January 14,  
1999) , 1999JP-0018900 (January 27, 1999) , 1999JP-0091164  
(March 31, 1999)  
, 1999JP-0217547 (July 30, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
US 6593984 B2		July 15, 2003	N/A
000	G02F	001/35	
JP 2000147260 A		May 26, 2000	N/A
012	G02B	005/30	
US 6400433 B1		June 4, 2002	N/A
000	G02F	001/1335	
US 20020159005 A1		October 31, 2002	N/A
000			
	G02F	001/1335	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		

US 6593984B2	Cont of	
1999US-0435620	November 8, 1999	
US 6593984B2	N/A	
2002US-0119149	April 10, 2002	
US 6593984B2	Cont of	US 6400433
N/A		
JP2000147260A	N/A	
1998JP-0332007	November 6, 1998	
US 6400433B1	N/A	
1999US-0435620	November 8, 1999	
US20020159005A1	Cont of	
1999US-0435620	November 8, 1999	
US20020159005A1	N/A	
2002US-0119149	April 10, 2002	
US20020159005A1	Cont of	US 6400433
N/A		

INT-CL (IPC): G02B005/30, G02F001/13 , G02F001/1335 ,  
G02F001/35

RELATED-ACC-NO: 2000-604521, 2001-369330 , 2001-384025

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000147260A

#### BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Retardation values Re400A, Re550A and Re700A of optical anisotropy layer of board measured at respective wavelengths 400 nm, 500 nm and 700 nm satisfy preset relation with retardation values Re400F, Re550F, Re700F of polymer film measured at respective wavelengths 400 nm, 550 nm and 700 nm. Direction in which in-plane refractive index of anisotropy layer and polymer film are maximum, cross orthogonally.

DETAILED DESCRIPTION - An optical anisotropy layer and polymer film containing liquid crystal molecule oriented substantially uniform are laminated to form phase-difference board.

USE - For use as quarter-wavelength or half-wavelength board for reflection type liquid crystal display device, write-in pick-up of

optical disk e.g. CD,  
DVD.

ADVANTAGE - Cheap phase difference board can be obtained by the process of roll. Relative stipulations between anisotropy layer and polymer film is attained easily by adjusting the optical property of the anisotropy layer and polymer film and by adjusting LC molecule orientation.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows cross-sectional view of the phase difference board.

ABSTRACTED-PUB-NO: US 6400433B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

NOVELTY - An optical anisotropy layer (B) whose retardation value is 210 in the wavelength of 550 nm or 115 in the wavelength of 300 or 150 nm, is laminated on the optical anisotropy layer (A), giving the board a retardation value between 0.2 and 0.3 in the wavelengths of 450, 550 and 650 nm. Either of the optical anisotropy layers consists of polymer film while the other is formed by liquid crystal molecules.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

- (a) a circularly polarized light board;
- (b) and a reflection type liquid crystal display device.

USE - For e.g. reflection type LCD device, GH-LCD, PS converter, optical pick-up.

ADVANTAGE - Simplifies regulation of optical property. Eases adjustment of optical direction of optical anisotropy layer, thus eliminating need to cut film and make a tip. Enables refractive index in thickness direction to be

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-147260

(P2000-147260A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000. 5. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
G 0 2 F 1/13	5 0 5	G 0 2 F 1/13	2 H 0 8 8
1/13363		1/1335	6 1 0 2 H 0 9 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-332007

(22) 出願日 平成10年11月6日 (1998. 11. 6)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 荒川 公平

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富

士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 河田 意

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

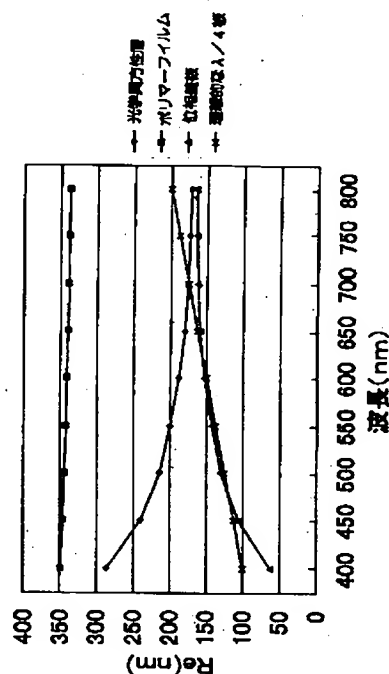
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 位相差板

(57) 【要約】

【課題】 使用する波長領域全体で $\lambda/4$ または $\lambda/2$ を達成することができる位相差板を提供する。

【解決手段】 液晶性分子を含む光学異方性層とポリマーフィルムとが積層されている位相差板において、波長400nm、550nmおよび700nmで測定した光学異方性層のレターデーション値である $Re400A$ 、 $Re550A$ および $Re700A$ と、波長400nm、550nmおよび700nmで測定したポリマーフィルムのレターデーション値である $Re400F$ 、 $Re550F$ および $Re700F$ とを下記式(1)および(2)を満足させ、さらに光学異方性層の面内の屈折率が最大となる方向とポリマーフィルムの面内の屈折率が最大となる方向とを実質的に直交させる。

(1)  $Re550A < Re550F$ (2)  $Re400F/Re700F < Re400A/Re700A$ 

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶性分子を含む光学異方性層とポリマーフィルムとが積層されている位相差板であって、波長400nm、550nmおよび700nmで測定した光学異方性層のレターデーション値である $Re400A$ 、 $Re550A$ および $Re700A$ と、波長400nm、550nmおよび700nmで測定したポリマーフィルムのレターデーション値である $Re400F$ 、 $Re550F$ および $Re700F$ とが下記式(1)および(2)を満足し、さらに光学異方性層の面内の屈折率が最大となる方向とポリマーフィルムの面内の屈折率が最大となる方向とが実質的に直交していることを特徴とする位相差板。

(1)  $Re550A < Re550F$

(2)  $Re400F/Re700F < Re400A/Re700A$

【請求項2】 光学異方性層の液晶性分子が実質的に均一に配向している請求項1に記載の位相差板。

【請求項3】 光学異方性層の液晶性分子が実質的に均一に配向している状態で固定されている請求項2に記載の位相差板。

【請求項4】 重合反応により液晶性分子が固定されている請求項3に記載の位相差板。

【請求項5】 光学異方性層の液晶性分子が、ディスコティック液晶性分子であって、ディスコティック液晶性分子がポリマーフィルム面に対して実質的に垂直に配向している請求項1に記載の位相差板。

【請求項6】  $Re400F$ 、 $Re700F$ 、 $Re400A$ および $Re700A$ が下記式(2a)および(2b)を満足する請求項1に記載の位相差板。

(2a)  $Re400F/Re700F < 1.2$

(2b)  $1.3 < Re400A/Re700A$

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶性分子を含む光学異方性層とポリマーフィルムとが積層されている位相差板に関する。特に本発明は、反射型液晶表示装置において使用される $\lambda/4$ 板または $\lambda/2$ 板、光ディスクの書き込み用のピックアップに使用される $\lambda/4$ 板、あるいは反射防止膜として利用される $\lambda/4$ 板として有効な位相差板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 $\lambda/4$ 板および $\lambda/2$ 板は、非常に多くの用途を有しており、既に実際に使用されている。しかし、 $\lambda/4$ 板あるいは $\lambda/2$ 板と称していても、ある特定波長で $\lambda/4$ や $\lambda/2$ を達成しているだけであって、使用する波長領域全体で $\lambda/4$ や $\lambda/2$ を達成しているものはなかった。波長分散の異なる位相差フィルムを積層することにより、狭い範囲で $\lambda/4$ や $\lambda/2$ を達成できることは知られている。しかし、位相差フィルムの積

層体は、位相差フィルムをカットして得られるチップを直交するように積層する。そのため、フィルムの積層に煩雑な処理を必要とし、コストが増大するため実用化されていない。反射型LCD(液晶表示装置)の用途では、波長分散の小さいノルボルネンポリマーフィルムからなる $\lambda/4$ 板や $\lambda/2$ 板が位相差板として使用されている。しかし、このような位相差板は、特定の波長(多くは550nm近辺)において $\lambda/4$ または $\lambda/2$ になるように設計されており、その波長を外れると $\lambda/4$ または $\lambda/2$ の条件が満たされない。そのため、光漏れが起きて、装置の表示画像の品位に問題が生じる。防眩用の反射防止膜として利用される $\lambda/4$ 板についても、反射型LCDと同様の問題がある。光ディスク(例、CD、DVD)の書き込み用のピックアップに使用される $\lambda/4$ 板に関しては、光ディスクの書き込み波長が各社各様であることが問題である。そこで、各社それぞれの仕様に合わせて削りだした水晶板を、 $\lambda/4$ 板として使用している。そのように製造する水晶板は、非常に価格が高い。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、使用する波長領域全体で $\lambda/4$ または $\lambda/2$ を達成することができる位相差板を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記[1]～[6]の位相差板により達成された。

[1] 液晶性分子を含む光学異方性層とポリマーフィルムとが積層されている位相差板であって、波長400nm、550nmおよび700nmで測定した光学異方性層のレターデーション値である $Re400A$ 、 $Re550A$ および $Re700A$ と、波長400nm、550nmおよび700nmで測定したポリマーフィルムのレターデーション値である $Re400F$ 、 $Re550F$ および $Re700F$ とが下記式(1)および(2)を満足し、さらに光学異方性層の面内の屈折率が最大となる方向とポリマーフィルムの面内の屈折率が最大となる方向とが実質的に直交していることを特徴とする位相差板。

(1)  $Re550A < Re550F$

(2)  $Re400F/Re700F < Re400A/Re700A$

[2] 光学異方性層の液晶性分子が実質的に均一に配向している[1]に記載の位相差板。

[3] 光学異方性層の液晶性分子が実質的に均一に配向している状態で固定されている[2]に記載の位相差板。

[4] 重合反応により液晶性分子が固定されている

[3]に記載の位相差板。

[5] 光学異方性層の液晶性分子が、ディスコティック液晶性分子であって、ディスコティック液晶性分子がポリマーフィルム面に対して実質的に垂直に配向している

【1】に記載の位相差板。

【6】Re400F、Re700F、Re400AおよびRe700Aが下記式(2a)および(2b)を満足する【1】に記載の位相差板。

$$(2a) \text{Re400F}/\text{Re700F} < 1.2$$

$$(2b) 1.3 < \text{Re400A}/\text{Re700A}$$

【0005】

【発明の効果】本発明者の研究の結果、液晶性分子を含む光学異方性層とポリマーフィルムとの積層体を位相差板として使用し、光学異方性層とポリマーフィルムの光学的性質を調節するとの簡単な手段により、使用する波長領域全体で $\lambda/4$ または $\lambda/2$ を達成できることが判明した。光学的性質の調節とは、上記式(1)と(2)を満足すること、および光学異方性層とポリマーフィルムの面内の屈折率が最大となる方向の調節である。液晶性分子を含む光学異方性層は、ポリマーフィルムよりも光学的規定の調節が容易である。本発明が必要とする光学的性質は、いずれも光学異方性層とポリマーフィルムとの間の相対的な規定であるため、光学異方性層側の光学的性質を調節することで容易に達成できる。例えば、ポリマーフィルムの面内の屈折率が最大となる方向と光学異方性層の面内の屈折率が最大となる方向とが直交するように、光学異方性層に含まれる液晶性分子の配向を調節すれば、フィルムをチップ化することなく、ロールツーロールの処理で安価に、目的とする $\lambda/4$ 板または $\lambda/2$ 板が得られる。

【0006】

【発明の実施の形態】【位相差板の光学的性質】第1に、波長550nmで測定したポリマーフィルムのレターデーション値(Re550F)を波長550nmで測定した光学異方性層のレターデーション値(Re550A)よりも大きな値に調節する。すなわち、Re550AとRe550Fとが下記式(1)を満足するようにする。

$$(1) \text{Re550A} < \text{Re550F}$$

$\lambda/4$ 板の用途では、Re550AとRe550Fとの差は、100乃至180nmであることが好ましく、120乃至160nmであることがさらに好ましく、130乃至150nmであることが最も好ましい。 $\lambda/2$ 板の用途では、Re550AとRe550Fとの差は、200乃至360nmであることが好ましく、240乃至320nmであることがさらに好ましく、260乃至300nmであることが最も好ましい。

【0007】第2に、波長400nmで測定したポリマーフィルムのレターデーション値(Re400F)と波長700nmで測定したポリマーフィルムのレターデーション値(Re700F)との比(Re400F/Re700F)よりも、波長400nmで測定した光学異方性層のレターデーション値(Re400A)と波長700nmで測定した光学異方性層のレターデーション値

(Re700A)との比(Re400A/Re700A)の方が大きな値となるように調節する。すなわち、Re400F、Re700F、Re400AおよびRe700Aが下記式(2)を満足するようにする。

$$(2) \text{Re400F}/\text{Re700F} < \text{Re400A}/\text{Re700A}$$

Re400F、Re700F、Re400AおよびRe700Aは、下記式(2a)および(2b)を満足することが好ましく、下記式(2c)および(2d)を満足することがさらに好ましく、下記式(2e)および(2f)を満足することが最も好ましい。

$$(2a) \text{Re400F}/\text{Re700F} < 1.2$$

$$(2b) 1.3 < \text{Re400A}/\text{Re700A}$$

$$(2c) \text{Re400F}/\text{Re700F} < 1.15$$

$$(2d) 1.45 < \text{Re400A}/\text{Re700A}$$

$$(2e) \text{Re400F}/\text{Re700F} < 1.1$$

$$(2f) 1.6 < \text{Re400A}/\text{Re700A}$$

【0008】第3に、光学異方性層の面内の屈折率が最大となる方向とポリマーフィルムの面内の屈折率が最大となる方向とを実質的に直交させる。実質的に直交させるとは、二つの方向間の角度が75乃至105°であることを意味する。二つの方向間の角度は、80乃至100°であることが好ましく、85乃至95°であることがさらに好ましく、87乃至93°であることが最も好ましい。

【0009】式(1)および(2)におけるレターデーション値は、光学異方性層またはポリマーフィルムの法線方向から入射した光に対する面内のレターデーション値を意味する。具体的には、下記式(3)により定義される値である。

$$(3) \text{レターデーション値}(\text{Re}) = (n_x - n_y) \times d$$

式中、 $n_x$ および $n_y$ は光学異方性層またはポリマーフィルムの面内の主屈折率であり、そして $d$ は光学異方性層またはポリマーフィルムの厚み(nm)である。

【0010】位相差板が以上のような光学的性質を有することで、必要とされる波長領域全体で $\lambda/4$ または $\lambda/2$ が達成できる。必要とされる波長領域とは、一般に可視領域、すなわち300乃至900nmの範囲から選択される。可視領域から任意の100nm以上の波長範囲で調べても $\lambda/4$ または $\lambda/2$ が達成できることが望ましい。また、必要に応じて、200nm以上あるいは300nm以上の波長領域全体でも $\lambda/4$ または $\lambda/2$ が達成できる。 $\lambda/4$ または $\lambda/2$ が達成できるとは、特定の領域での位相差が $\pm 15\%$ の範囲内であることを意味する。位相差は、 $\pm 10\%$ の範囲内であることが好ましく、 $\pm 5\%$ の範囲内であることがさらに好ましい。任意の波長範囲については特に制限はない(例えば、300~400nmあるいは450~550nm)。

【0011】【位相差板の構成】図1は、本発明の位相

10

20

30

40

50

差板の代表的な構成を示す断面模式図である。図1に示すように、代表的な位相差板は、ポリマーフィルム

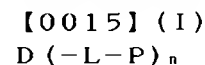
(1)、透明支持体(2)、配向膜(3)および光学異方性層(4)を、この順に積層した構成を有する。光学異方性層(4)の面内の屈折率が最大となる方向(41)とポリマーフィルム(1)の面内の屈折率が最大となる方向(11)は、直交している。光学異方性層(4)はディスコティック液晶性分子(42)を含む。ディスコティック液晶性分子(42)は垂直に配向している。ディスコティック液晶性分子(42)の円盤面の方向が、光学異方性層(4)の面内の屈折率が最大となる方向(41)に相当する。ポリマーフィルム(1)は、一軸延伸フィルムである。使用するポリマーの固有複屈折が正の場合には、フィルムの延伸方向は、ポリマーフィルムの面内の屈折率が最大となる方向(11)に相当する。使用するポリマーの固有複屈折が負の場合には、フィルムの延伸方向は、ポリマーフィルムの面内の屈折率が最大となる方向(11)に垂直な方向(41と同じ方向)に相当する。

【0012】[ポリマーフィルム]ポリマーフィルムは、フィルムに光学異方性を付与できるポリマーから形成する。そのようなポリマーの例には、ポリオレフィン(例、ポリエチレン、ポリプロピレン、ノルボルネン系ポリマー)、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステルおよびセルロースエステルが含まれる。また、これらのポリマーの共重合体あるいはポリマー混合物を用いてもよい。フィルムの光学異方性は、延伸により得ることが好ましい。延伸は一軸延伸であることが好ましい。一軸延伸は、2つ以上のロールの周速差を利用した縦一軸延伸またはポリマーフィルムの両サイドを掴んで幅方向に延伸するテンター延伸が好ましい。なお、二枚以上のポリマーフィルムを用いて、二枚以上のフィルム全体の光学的性質が前記の条件を満足してもよい。使用するポリマーの固有複屈折が正の場合には、ポリマーフィルムの面内の屈折率が最大となる方向は、フィルムの延伸方向に相当する。使用するポリマーの固有複屈折が負の場合には、ポリマーフィルムの面内の屈折率が最大となる方向は、フィルムの延伸方向に垂直な方向に相当する。ポリマーフィルムは、複屈折のムラを少なくするためにソルベントキャスト法により製造することが好ましい。ポリマーフィルムの厚さは、20乃至500nmであることが好ましく、50乃至200nmであることがさらに好ましく、50乃至100nmであることが最も好ましい。

【0013】[光学異方性層]光学異方性層は、液晶性分子を含む。液晶性分子としては、棒状液晶性分子またはディスコティック液晶性分子が好ましく、ディスコティック液晶性分子が特に好ましい。液晶性分子は、が実質的に均一に配向していることが好ましく、実質的に均一に配向している状態で固定されていることがさらに好

ましく、重合反応により液晶性分子が固定されていることが最も好ましい。液晶性分子の配向は、光学異方性層の面内の屈折率が最大となる方向とポリマーフィルムの面内の屈折率が最大となる方向とが実質的に直交するように調整する。ディスコティック液晶を使用する場合には、ポリマーフィルムの面内の屈折率が最大となる方向に液晶のダイレクタが向くようなホモジニアス配向にする。棒状液晶を使用する場合には、ポリマーフィルムの面内の屈折率が最大となる方向と直交する方向にダイレクタが向くようなホモジニアス配向にする。棒状液晶性分子としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルビリミジン類、アルコキシ置換フェニルビリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。以上のような低分子液晶性分子だけではなく、高分子液晶性分子も用いることができる。

【0014】特に好ましいディスコティック液晶性分子について、さらに説明する。ディスコティック液晶性分子は、ポリマーフィルム面に対して実質的に垂直(50乃至90度の範囲の平均傾斜角)に配向させることが好ましい。ディスコティック液晶性分子は、様々な文献(C. Destrade et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Commun., page 1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994))に記載されている。ディスコティック液晶性分子の重合については、特開平8-27284公報に記載がある。ディスコティック液晶性分子を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性分子の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、重合性基を有するディスコティック液晶性分子は、下記式(I)で表わされる化合物であることが好ましい。



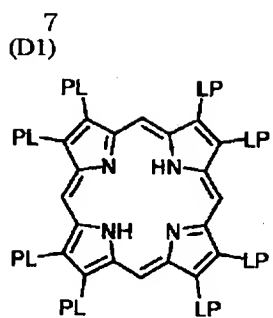
式中、Dは円盤状コアであり；Lは二価の連結基であり；Pは重合性基であり；そして、nは4乃至12の整数である。式(I)の円盤状コア(D)の例を以下に示す。以下の各例において、LP(またはPL)は、二価の連結基(L)と重合性基(P)との組み合わせを意味する。

【0016】  
【化1】

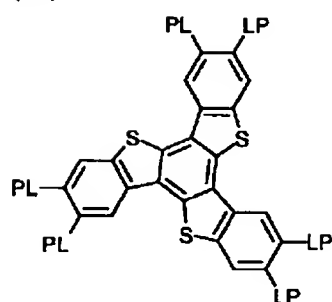
(5)

特開2000-147260

8

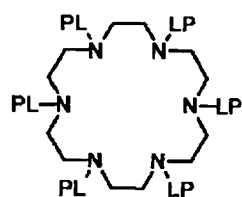


(D2)

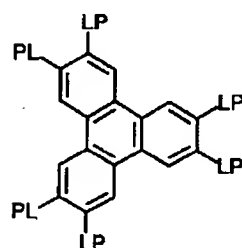


【0017】

(D3)

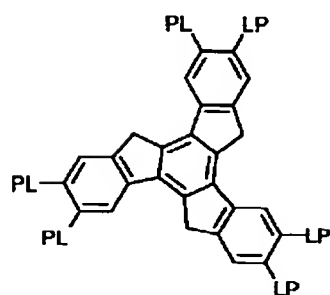


\* \* 【化2】  
(D4)

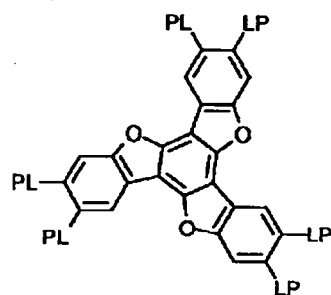


【0018】

(D5)

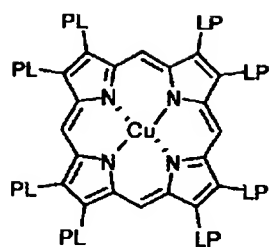


※ ※ 【化3】  
(D6)

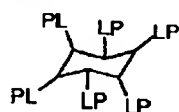


【0019】

【化4】  
(D7)



(D8)

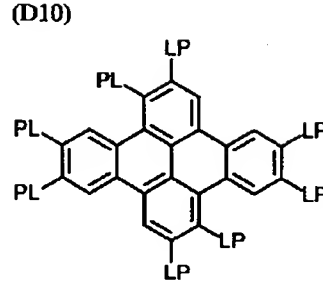
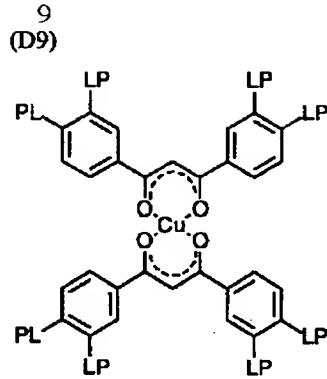


★ 【0020】  
【化5】

40

★

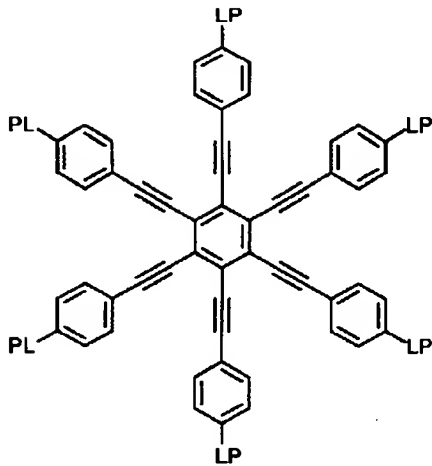




【0021】

【化6】

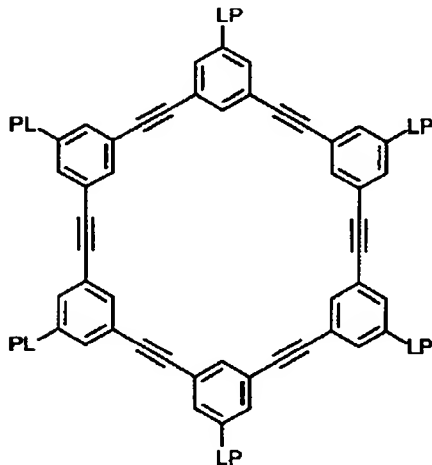
(D11)



【0022】

【化7】

(D12)



【0023】式(I)において、二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-CO-、-NH-、-O-、-S-およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であること\* 50

\*が好ましい。二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-CO-、-NH-、-O-および-S-からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることがさらに好ましい。二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-CO-および-O-からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることが最も好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2乃至12であることが好ましい。アリーレン基の炭素原子数は、6乃至10であることが好ましい。アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基(例、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ、アルコキシ基、アシルオキシ基)を有していてもよい。

【0024】二価の連結基(L)の例を以下に示す。左側が円盤状コア(D)に結合し、右側が重合性基(P)に結合する。ALはアルキレン基またはアルケニレン基を意味し、ARはアリーレン基を意味する。

L1: -AL-CO-O-AL-

L2: -AL-CO-O-AL-O-

L3: -AL-CO-O-AL-O-AL-

L4: -AL-CO-O-AL-O-CO-

L5: -CO-AR-O-AL-

L6: -CO-AR-O-AL-O-

L7: -CO-AR-O-AL-O-CO-

L8: -CO-NH-AL-

L9: -NH-AL-O-

40 L10: -NH-AL-O-CO-

【0025】L11: -O-AL-

L12: -O-AL-O-

L13: -O-AL-O-CO-

L14: -O-AL-O-CO-NH-AL-

L15: -O-AL-S-AL-

L16: -O-CO-AR-O-AL-CO-

L17: -O-CO-AR-O-AL-O-CO-

L18: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-C

O-

L19: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-A

11

12

L-O-CO-

L20: -S-AL-

L21: -S-AL-O-

L22: -S-AL-O-CO-

L23: -S-AL-S-AL-

L24: -S-AR-AL-

(P1)

 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 

(P2)

 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 

(P3)

 $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ 

【0028】

(P4)

 $-\text{NH}_2$ 

(P5)

 $-\text{SO}_3\text{H}$ 

(P6)

 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$ 

【0029】

(P7)

 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 

(P8)

 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 

(P9)

 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 

【0030】

(P10)

 $-\text{SH}$ 

(P11)

 $-\text{CHO}$ 

(P12)

 $-\text{OH}$ 

【0031】

(P13)

 $-\text{CO}_2\text{H}$ 

(P14)

 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 

(P15)

 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$ 

【0032】

【化13】

(P16)

 $-\text{CH}=\text{CH}-n-\text{C}_3\text{H}_7$ 

(P17)

 $-\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_3$ 

【0033】重合性基(P)は、不飽和重合性基(P1、P2、P3、P7、P8、P14、P15、P16)またはエポキシ基(P6)であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基(P1、P7、P8、P14、P15、P16)であることが最も好ましい。式(I)において、nは4乃至12の整数である。具体的な数字は、ディスコティックコア(D)の種類に応じて決定される。なお、複数のLとPの組み合わせは、異なってもよいが、同一であることが好ましい。二種類以上のディスコティック液晶性分子(例えば、二価の連結基に不斉炭素原子を有する分子と有していない分子)を併用してもよい。

【0034】光学異方性層は、ディスコティック液晶性分子あるいは下記の重合性開始剤や他の添加剤を含む塗布液を、垂直配向膜の上に塗布することで形成する。塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好まし

\*【0026】式(I)の重合性基(P)は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基(P)の例を以下に示す。

【0027】

【化8】

※10※【化9】

★ ★【化10】

☆20☆【化11】

◆ ◆【化12】

\*く用いられる。有機溶媒の例には、アミド(例、N、N-ジメチルホルムアミド)、スルホキシド(例、ジメチルスルホキシド)、ヘテロ環化合物(例、ピリジン)、炭化水素(例、ベンゼン、ヘキサン)、アルキルハライド(例、クロロホルム、ジクロロメタン)、エステル(例、酢酸メチル、酢酸ブチル)、ケトン(例、アセトン、メチルエチルケトン)、エーテル(例、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン)が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。塗布液の塗布は、公知の方法(例、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法)により実施できる。

【0035】垂直配向させたディスコティック液晶性分子は、配向状態を維持して固定する。固定化は、ディスコティック液晶性分子に導入した重合性基(P)の重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。光重合開始剤の例には、 $\alpha$ -カルボニル化合物(米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載)、アシロインエーテル(米国特許2448828号明細書記載)、 $\alpha$ -炭化水素置換芳香族アシロイン化合

物(米国特許2722512号明細書記載)、多核キノン化合物(米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載)、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ(米国特許3549367号明細書記載)、アクリジンおよびフェナジン化合物(特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載)およびオキサジアゾール化合物(米国特許4212970号明細書記載)が含まれる。

【0036】光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01乃至20重量%であることが好ましく、0.5乃至5重量%であることがさらに好ましい。ディスコティック液晶性分子の重合のための照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $20\text{ mJ/cm}^2$  乃至  $50\text{ J/cm}^2$  であることが好ましく、 $100$ 乃至 $800\text{ mJ/cm}^2$  であることがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下で照射を実施してもよい。光学異方性層の厚さは、 $0.1$ 乃至 $10\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5$ 乃至 $5\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $1$ 乃至 $5\text{ }\mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

【0037】[垂直配向膜]ディスコティック液晶性分子を垂直に配向させるためには、配向膜の表面エネルギーを低下させることが重要である。具体的には、ポリマーの官能基により配向膜の表面エネルギーを低下させ、これによりディスコティック液晶性分子を立てた状態にする。配向膜の表面エネルギーを低下させる官能基としては、フッ素原子および炭素原子数が10以上の炭化水素基が有効である。フッ素原子または炭化水素基を配向膜の表面に存在させるために、ポリマーの主鎖よりも側鎖にフッ素原子または炭化水素基を導入することが好ましい。含フッ素ポリマーは、フッ素原子を0.05乃至80重量%の割合で含むことが好ましく、 $0.1$ 乃至 $70$ 重量%の割合で含むことがより好ましく、 $0.5$ 乃至 $65$ 重量%の割合で含むことがさらに好ましく、 $1$ 乃至 $60$ 重量%の割合で含むことが最も好ましい。炭化水素基は、脂肪族基、芳香族基またはそれらの組み合わせである。脂肪族基は、環状、分岐状あるいは直鎖状のいずれでもよい。脂肪族基は、アルキル基(シクロアルキル基であってもよい)またはアルケニル基(シクロアルケニル基であってもよい)であることが好ましい。炭化水素基は、ハロゲン原子のような強い親水性を示さない置換基を有していてもよい。炭化水素基の炭素原子数は、 $10$ 乃至 $100$ であることが好ましく、 $10$ 乃至 $60$ であることがさらに好ましく、 $10$ 乃至 $40$ であることが最も好ましい。ポリマーの主鎖は、ポリイミド構造またはポリビニルアルコール構造を有することが好ましい。

【0038】ポリイミドは、一般にテトラカルボン酸とジアミンとの縮合反応により合成する。二種類以上のテトラカルボン酸あるいは二種類以上のジアミンを用い

て、コポリマーに相当するポリイミドを合成してもよい。フッ素原子または炭化水素基は、テトラカルボン酸起源の繰返し単位に存在していても、ジアミン起源の繰返し単位に存在していても、両方の繰返し単位に存在していてもよい。ポリイミドに炭化水素基を導入する場合、ポリイミドの主鎖または側鎖にステロイド構造を形成することが特に好ましい。側鎖に存在するステロイド構造は、炭素原子数が10以上の炭化水素基に相当し、ディスコティック液晶性分子を垂直に配向させる機能を有する。本明細書においてステロイド構造とは、シクロペンタノヒドロフェナントレン環構造またはその環の結合の一部が脂肪族環の範囲(芳香族環を形成しない範囲)で二重結合となっている環構造を意味する。

【0039】フッ素変性ポリビニルアルコールも垂直配向膜に好ましく用いることができる。フッ素変性ポリビニルアルコールは、フッ素原子を含む繰返し単位を5乃至80モル%の範囲で含むことが好ましく、7乃至70モル%の範囲で含むことがさらに好ましい。好ましいフッ素変性ポリビニルアルコールを、下記式(PV)で表す。

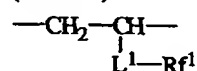
(PV)

$-(\text{VA1})_x-(\text{FRU})_y-(\text{VAc})_z-$   
式中、VA1は、ビニルアルコール繰返し単位であり；FRUは、フッ素原子を含む繰返し単位であり；VAcは酢酸ビニル繰返し単位であり；xは、20乃至95モル%（好ましくは24乃至90モル%）であり；yは、5乃至80モル%（好ましくは7乃至70モル%）であり；そして、zは0乃至30モル%（好ましくは2乃至20モル%）である。好ましいフッ素原子を含む繰返し単位(FRU)を、下記式(FRU-I)および(FRU-II)で表す。

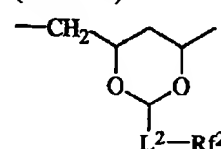
【0040】

【化14】

(FRU-I)



(FRU-II)



【0041】式中、 $\text{L}^1$  は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、アルキレン基、アリーレン基およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であり； $\text{L}^2$  は、単結合あるいは $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、アルキレン基、アリーレン基およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であり；そして $\text{Rf}^1$  および $\text{Rf}^2$  は、それぞれフッ素置換炭化水素基である。アルキレン基およびアリーレン基はフッ素原子により置換されていてもよい。上記の組み合わせにより形成される二価の連結基の例を、以下に示す。

【0042】 $\text{L}^1$ ： $-\text{O}-\text{CO}-$

15

L2: -O-CO-アルキレン基-O-  
 L3: -O-CO-アルキレン基-CO-NH-  
 L4: -O-CO-アルキレン基-NH-SO<sub>2</sub>-ア  
 リーレン基-O-  
 L5: -アリーレン基-NH-CO-  
 L6: -アリーレン基-CO-O-  
 L7: -アリーレン基-CO-NH-  
 L8: -アリーレン基-O-  
 L9: -O-CO-NH-アリーレン基-NH-CO-

【0043】フッ素置換炭化水素基の炭化水素基は、脂肪族基、芳香族基またはそれらの組み合わせである。脂肪族基は、環状、分岐状あるいは直線状のいずれでもよい。脂肪族基は、アルキル基（シクロアルキル基であってもよい）またはアルケニル基（シクロアルケニル基であってもよい）であることが好ましい。脂肪族基は、フッ素原子以外にも、他のハロゲン原子のような強い親水性を示さない置換基を有していてもよい。炭化水素基の炭素原子数は、1乃至100であることが好ましく、2乃至60であることがさらに好ましく、3乃至40であることが最も好ましい。炭化水素基の水素原子がフッ素原子で置換されている割合は、50乃至100モル%であることが好ましく、70乃至100モル%であることがより好ましく、80乃至100モル%であることがさらに好ましく、90乃至100モル%であることが最も好ましい。

【0044】炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する変性ポリビニルアルコールも垂直配向膜に好ましく用いることができる。炭化水素基は、脂肪族基、芳香族基またはそれらの組み合わせである。脂肪族基は、環状、分岐状あるいは直鎖状のいずれでもよい。脂肪族基は、アルキル基（シクロアルキル基であってもよい）またはアルケニル基（シクロアルケニル基であってもよい）であることが好ましい。炭化水素基は、ハロゲン原子のような強い親水性を示さない置換基を有していてもよい。炭化水素基の炭素原子数は、10乃至100であることが好ましく、10乃至60であることがさらに好ましく、10乃至40であることが最も好ましい。炭化水素基を有する変性ポリビニルアルコールは、炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する繰り返し単位を2乃至80モル%の範囲で含むことが好ましく、3乃至70モル%含むことがさらに好ましい。好ましい炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する変性ポリビニルアルコールを、下記式(PV)で表す。

(PV)

$$-(VA1)_x-(HyC)_y-(VAc)_z-$$

式中、VA1は、ビニルアルコール繰り返し単位であり；HyCは、炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する繰り返し単位であり；VAcは酢酸ビニル繰り返し単位であり；xは、20乃至95モル%（好ましくは25乃至90モル%）であり；yは、2乃至80モル%

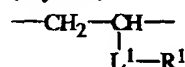
16

（好ましくは3乃至70モル%）であり；そして、zは0乃至30モル%（好ましくは2乃至20モル%）である。好ましい炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する繰り返し単位(HyC)を、下記式(HyC-I)および(HyC-II)で表す。

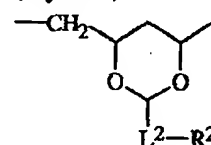
【0045】

【化15】

(HyC-I)



(HyC-II)



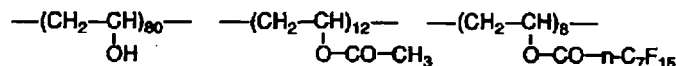
【0046】式中、L<sup>1</sup>は、-O-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-NH-、アルキレン基、アリーレン基およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であり；L<sup>2</sup>は、単結合あるいは-O-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-NH-、アルキレン基、アリーレン基およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であり；そしてR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ炭素原子数が10以上の炭化水素基である。上記の組み合わせにより形成される二価の連結基の例は、前記式(FRU-I)および(FRU-II)で示した例と同様である。

【0047】垂直配向膜に用いるポリマーの重合度は、200乃至5000であることが好ましく、300乃至3000であることが好ましい。ポリマーの分子量は、9000乃至200000であることが好ましく、13000乃至130000であることがさらに好ましい。二種類以上のポリマーを併用してもよい。垂直配向膜の形成において、ラビング処理を実施することが好ましい。ラビング処理は、上記のポリマーを含む膜の表面を、紙や布で一定方向に、数回こすることにより実施する。なお、垂直配向膜を用いてディスコティック液晶性分子を垂直に配向させてから、その配向状態のままディスコティック液晶性分子を固定して光学異方性層を形成し、光学異方性層のみをポリマーフィルム（または透明支持体）上に転写してもよい。垂直配向状態で固定されたディスコティック液晶性分子は、垂直配向膜がなくても配向状態を維持することができる。そのため、本発明の位相差板では、垂直配向膜は（位相差板の製造において必須ではあるが）必須の要素ではない。

【0048】[透明支持体]透明支持体を用いてもよい。透明支持体としては、波長分散が小さいポリマーフィルムを用いることが好ましい。透明支持体は、光学異方性が小さいことも好ましい。支持体が透明であるとは、光透過率が80%以上であることを意味する。波長分散が小さいとは、具体的には、Re400/Re700の比が1.2未満であることが好ましい。光学異方性が小さいとは、具体的には、面内レターデーション(R<sub>e</sub>)が20nm以下であることが好ましく、10nm以

下であることがさらに好ましい。なお、透明支持体が一定の光学異方性を有する場合は、透明支持体と前述したポリマーフィルムとの積層体が全体として、前述したポリマーフィルムの光学的性質を満足する必要がある。ポリマーの例には、セルロースエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレートおよびポリメタクリレートが含まれる。セルロースエステルが好ましく、アセチルセルロースがさらに好ましく、トリアセチルセルロースが最も好ましい。ポリマーフィルムは、ソルベントキャスト法により形成することが好ましい。透明支持体の厚さは、20乃至500 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、50乃至200 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。透明支持体とその上に設けられる層（接着層、垂直配向膜あるいは光学異方性層）との接着を改善するため、透明支持体に表面処理（例、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線（UV）処理、火炎処理）を実施してもよい。透明支持体の上に、接着層（下塗り層）を設けてもよい。

【0049】〔位相差板の用途〕本発明の位相差板は、反射型液晶表示装置において使用される $\lambda/4$ 板または $\lambda/20$ 変性ポリビニルアルコール



【0052】垂直配向膜の上に、下記の組成の塗布液を塗布し、ディスコティック液晶性分子をホモジニアスに垂直配向させた。次に、500 $\text{W}/\text{cm}^2$ の照度の水銀ランプで紫外線を1秒間照射してディスコティック液晶性分子を重合させた。このようにして光学異方性層を形※

\* $\lambda/2$ 板、光ディスクの書き込み用のピックアップに使用される $\lambda/4$ 板、あるいは反射防止膜として利用される $\lambda/4$ 板として、特に有利に用いられる。なお、 $\lambda/4$ 板または $\lambda/2$ 板は、一般に偏光板と組み合わせて使用される。よって、本発明の位相差板を偏光板と組み合わせた積層体として構成しておく、容易に反射型液晶表示装置のような用途とする装置に組み込むことができる。

【0050】

10 【実施例】〔実施例1〕632.8nmでのレターデーションがゼロのトリアセチルセルロースフィルムを透明支持体として用いた。下記の変性ポリビニルアルコールをメタノールとアセトンとの混合溶媒（容量比=50/50）に溶解して、5重量%溶液を調製した。この溶液ををバーコーターを用いて透明支持体の上に1 $\mu\text{m}$ の厚さに塗布した。塗布層を、60℃の温風で2分間乾燥し、その表面をラビング処理して、垂直配向膜を形成した。

【0051】

【化16】

※成した。ディスコティック液晶性分子は、透明支持体の長手方向に光軸（ダイレクタ）を有するようにホモジニアス配向をしていた。透明支持体の幅方向に遅相軸を有していた。

【0053】

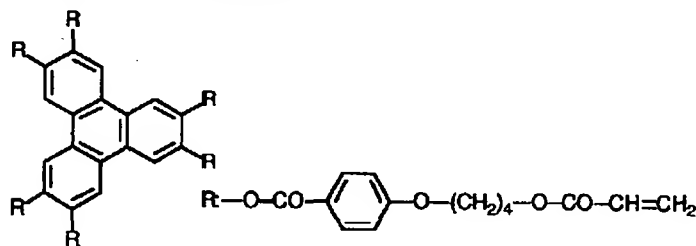
#### 光学異方性層塗布液組成

下記のディスコティック液晶性分子	32.6重量%
セルロースアセテートブチレート	0.7重量%
下記の変性トリメチロールプロパントリアクリレート	3.2重量%
下記の増感剤	0.4重量%
下記の光重合開始剤	1.1重量%
メチルエチルケトン	62.0重量%

【0054】

★40★【化17】

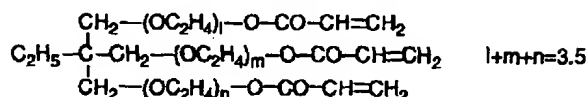
ディスコティック液晶性分子



【0055】

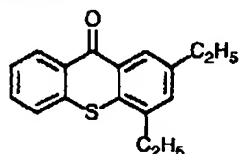
☆50☆【化18】

## 変性トリメチロールプロパントリアクリレート



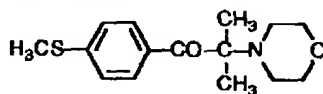
【0056】

増感剤



\* \* 【化19】

光重合開始剤



【0057】波長400nm、550nmおよび700nmで光学異方性層のレターデーション値を測定した。結果を以下に示す。

Re400A: 286nm

Re550A: 200nm

Re700A: 176nm

Re400A/Re700A: 1.625

さらに、光学異方性層のレターデーション値の波長依存性を測定した。結果を図2に示す。

【0058】次に、厚さ100μmのポリビニルアルコールフィルムを、2つのロールの周速差を利用した縦一軸延伸を行い、ポリマーフィルムを得た。ポリマーフィルムは、長手方向に遅相軸を有していた。波長400nm、550nmおよび700nmでポリマーフィルムのレターデーション値を測定した。結果を以下に示す。

Re400F: 348.8nm

Re550F: 342.0nm

Re700F: 338.6nm

Re400F/Re700F: 1.030

さらに、光学異方性層のレターデーション値の波長依存性を測定した。結果を図2に示す。

【0059】光学異方性層を形成した透明支持体と、ポリマーフィルムとを、それぞれの長手方向が一致するよ※

うに積層して、本発明に従う位相差板を得た。得られた位相差板の波長依存性を測定した。結果を図2に示す。図2は、光学異方性層、ポリマーフィルムおよび位相差板の波長依存性と、理想的なλ/4板の波長依存性を示すグラフである。図2に示すように、波長450nmから700nmの広い範囲において、位相差板の波長依存性と理想的なλ/4板の波長依存性とが近似の値を示した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の位相差板の代表的な構成を示す断面模式図である。

【図2】光学異方性層、ポリマーフィルムおよび位相差板の波長依存性と、理想的なλ/4板の波長依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

1 ポリマーフィルム

2 透明支持体

30 3 配向膜

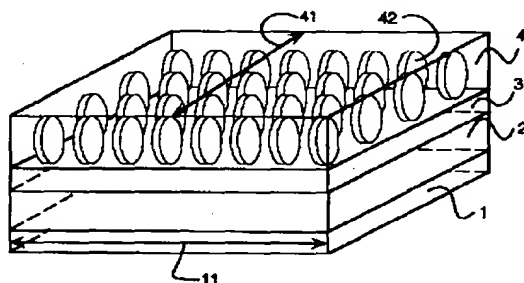
4 光学異方性層

11 ポリマーフィルムの面内の屈折率が最大となる方向

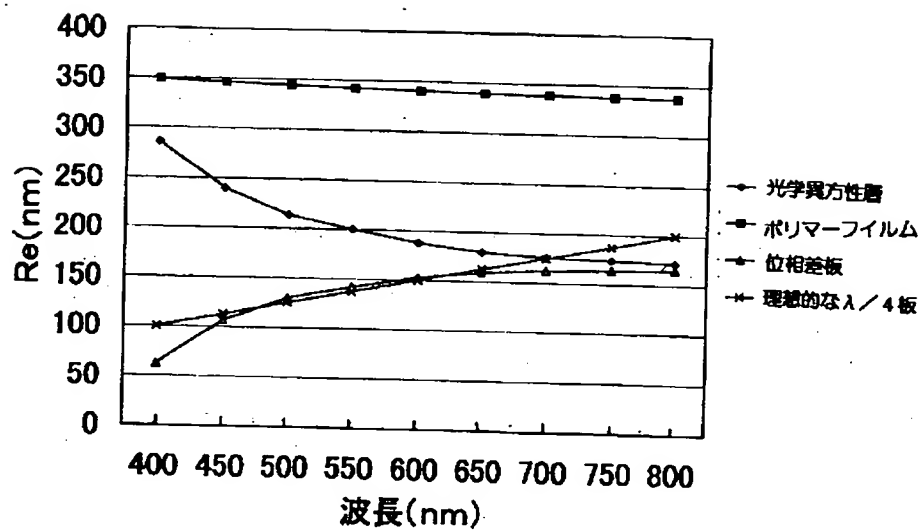
41 光学異方性層の面内の屈折率が最大となる方向

42 ディスコティック液晶性分子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H049 BA06 BA07 BA25 BA42 BB03  
 BB43 BC03 BC04 BC05 BC22  
 2H088 GA01 HA17 HA18 KA07 MA20  
 2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z  
 FB02 FC23 KA02 LA30